

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 311 108

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 76 13907

⑤④ **Cathode activée pour électrolyse.**

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). **C 25 B 11/06.**

②② Date de dépôt **10 mai 1976, à 14 h 15 mn.**

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées au Japon le 12 mai 1975,
n. 54.664/1975 et le 17 juillet 1975, n. 86.712/1975 au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 50 du 10-12-1976.**

⑦① Déposant : Société dite : **HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.**, résidant au Japon.

⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : **Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.**

La présente invention est relative à une cathode utilisable pour des électrolyses en solution aqueuse dans lesquelles a lieu une réaction de réduction des ions hydrogène.

5 Plus particulièrement, la présente invention est relative à une cathode activée utilisable en électrolyse qui fonctionne préférentiellement en effectuant une réaction de réduction des ions hydrogène sur la surface de la cathode dans la préparation électrolytique alcali caustique-chlore (procédé à la membrane et procédé par échange d'ions), l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'électrolyse de l'eau, l'oxydation et la réduction électrolytique de solutions aqueuses, l'électrolyse de solutions aqueuses à l'aide de membranes comme le polissage électrolytique, ainsi que l'électrolyse sans membrane d'halogénures alcalins aqueux (électrolyse de l'eau de mer et préparation électrolytique d'hypohalogénites, d'halogénates et de perhalogénates).

15 En outre, la présente invention vise une cathode activée permettant d'inhiber la réduction des ions hypochloreux qui se produit simultanément à la réduction des ions hydrogène à la cathode lors de la préparation d'un chlorate de métal alcalin comme le chlorate de sodium par électrolyse de chlorure alcalin sans membrane.

20 A ce jour, en ce qui concerne l'électrode utilisée comme anode aux fins d'électrolyse en solution aqueuse, comme les anodes en graphite présentaient divers inconvénients, il était souhaitable de mettre au point une électrode présentant des propriétés de stabilité dimensionnelle, et de remarquables progrès ont été effectués en ce sens.

D'autre part, en ce qui concerne l'électrode utilisée comme cathode, on utilisait exclusivement du fer ou un alliage à base de fer (par exemple un alliage de Fe et de Ni, Cr, Mo, etc...). Comme 30 le fer n'est pas onéreux, qu'il permet d'obtenir de relativement bons résultats et est aisément travaillé, les études effectuées pour trouver un nouveau matériau utilisable comme cathode n'ont pas été très poussées et on a seulement proposé, en ce qui concerne l'électrolyse de l'eau, d'utiliser du nickel ou un alliage à base de nickel, ou de type fer-nickel ou fer-chrome comme cathode, et d'utiliser du graphite imprégné par un sel de palladium, de nickel ou 35 de molybdène comme électrode composite.

En ce qui concerne la cathode ci-dessus, le fer présente une

surtension relativement élevée comme cathode de réduction des ions hydrogène, a une résistance à la corrosion insuffisante et est consommé en cours d'utilisation, de sorte qu'il souille le produit. En particulier, dans l'électrolyse en solution aqueuse de chlorures alcalins, la corrosion de la cathode en fer (en particulier la corrosion par le chlore dissous lorsqu'on ne fait pas passer de courant) est un grave problème. Bien qu'une cathode revêtue de nickel, de fer-nickel ou de chrome présente une surtension plus faible qu'une cathode de fer, cette surtension est encore élevée, d'un point de vue pratique, et la cathode résiste médiocrement à la corrosion due au chlore dissous. En outre, le graphite imprégné par un métal est difficile à manipuler, présente une faible résistance mécanique et perd l'effet conféré par le métal dont il est imprégné au bout d'une à deux semaines d'utilisation. C'est ainsi que chacune des cathodes suivant les techniques antérieures présente un inconvénient significatif et nécessite une installation d'électrolyse de grandes dimensions pour réduire la densité de courant, pour des raisons économiques, car elle présente un rapport élevé de variation de surtension à densité de courant.

On sait également que dans la préparation électrolytique d'hypohalogénites comme les hypochlorites et d'halogénates comme les chlorates il se produit une réaction de réduction des ions hydrogène et une réaction de réduction des ions hypohalogéneux comme ClO^- et que cette dernière réaction provoque une perte de courant à la cathode. Afin de supprimer cette réaction de réduction, on a utilisé des chromates comme agents inhibiteurs de la réduction. Toutefois, comme les propriétés dangereuses des chromates posent un problème de pollution de l'environnement, la Demanderesse a étudié divers agents inhibiteurs de réduction utilisables à la place des chromates et a mis au point un procédé permettant d'inhiber la réduction des ions hypochloreux à la cathode consistant à ajouter un ou plusieurs sels de calcium ou de magnésium et un ou plusieurs sels de molybdène, de palladium, de nickel, de fer ou de vanadium au bain électrolytique, ou à les déposer sur l'électrode ou à en imprégner l'électrode. (cf. Demande de brevet japonais n° 47287/74 ouverte à l'inspection publique). Toutefois, ce procédé a pour inconvénient de ne pas fournir un moyen efficace pour déposer ces sels sur la surface d'une cathode en fer suivant les techniques

antérieures, par exemple par dépôt électrolytique, du point de vue de la mesure précise de la force de déposition.

La Demanderesse a en outre étudié les facteurs qui provoquent des défauts sur la cathode à divers égards et a découvert que, malgré le fait bien connu en chimie moderne qu'un oxyde métallique ne peut conserver son état d'oxydation et la structure superficielle dans un milieu réducteur à la surface de la cathode dans une électrolyse en solution aqueuse, la surface d'oxyde métallique utilisée à l'anode présente une résistance à la corrosion très élevée tout
10 comme la surface de la cathode et est très active pour la réaction de réduction sur l'électrode des ions hydrogène. La cathode activée suivant la présente invention est basée sur la découverte ci-dessus.

La cathode activée précitée peut par elle-même effectuer sélectivement une réaction à la cathode comparable à celle des cathodes antérieures à base de fer et de graphite et peut supprimer la
15 réduction des ions ClO^- . C'est ainsi que l'utilisation simultanée de l'agent inhibiteur de réduction permet encore d'améliorer l'effet sur la réduction des ions ClO^- . Toutefois, l'addition de l'agent inhibiteur de la réduction à un bain électrolytique, ou le dépôt
20 ou l'imprégnation de l'agent sur la cathode, ne permet pas à la cathode activée de réaliser entièrement ses performances et risque de souiller le produit et l'effluent. La Demanderesse a également cherché à résoudre ces problèmes et, dans ce but, a mis au point la présente invention.

25 La présente invention a pour buts :

- de fournir une cathode activée capable d'empêcher une perte d'intensité à la cathode du fait de la réaction réductrice dans l'électrolyse en solution aqueuse, présentant une faible surtension, une résistance élevée à la corrosion et une résistance mécanique
30 élevée et pouvant être aisément façonnée;

- de fournir une cathode activée utilisable aux fins d'électrolyse en solution aqueuse, comprenant (a) une plaque de base en titane, en tantale, en zirconium, en niobium ou en un alliage essentiellement constitué par une association de ces métaux et (b) une
35 couche d'oxyde métallique appliquée sur la plaque de base, essentiellement constituée par un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine dans les Groupes VIII-5 et VIII-6 de la Table péri-

dique et éventuellement (c) un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum et le zinc dans le Groupe II de la Table Périodique et le chrome, le molybdène, le tungstène, le sélénium et le tellure dans le Groupe VI de la Table Périodique;

- d'empêcher la contamination du produit et de l'effluent par le sel métallique ajouté au bain électrolytique d'une électrolyse en solution aqueuse.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description qui va suivre.

Comme plaque de base (a) pour l'électrode suivant l'invention on utilise le titane, le zirconium, le niobium ou un alliage essentiellement constitué par une association de ces métaux, pour répondre aux conditions de conductivité élevée, de résistance mécanique suffisamment élevée, de facilité de façonnage (facilité de soudage, etc...) et de résistance élevée à la corrosion lors d'électrolyse en solution aqueuse. L'utilisation du titane et d'alliages à base de titane est avantageuse d'un point de vue industriel. Le matériau de base de la plaque est soumis à un formage pour lui conférer une forme de cathode appropriée.

La cathode suivant la présente invention peut être de type (1) plaque, (2) feuille, (3) plaque ou feuille présentant un certain nombre d'orifices, (4) treillis ou toile métallique (y compris métal déployé), (5) grille, ou (6) de type boîte parallélépipédique ou corps cylindrique comprenant un treillis ou toile métallique, une grille métallique ou un métal perforé soudé sur une plaque, un tube, une tige ou un support.

La couche d'oxyde métallique (b), qui est formée sur la plaque de base de l'électrode, au-dessus des métaux du Groupe VIII de la Table Périodique, doit fonctionner de façon à réduire la tension à la cathode, doit pouvoir réduire H^+ , doit avoir une résistance élevée à la corrosion (à la réaction de réduction sur l'électrode et à la solution oxydante pendant le temps où le courant ne passe pas), doit avoir une résistance élevée à l'usure (à l'écoulement du liquide et au frottement dû aux particules en suspension) et doit avoir une conductivité élevée. Cet oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de ruthénium, de rhodium, de palladium, d'osmium, d'iridium et de platine. Les oxydes métalliques peuvent être utilisés isolé-

ment ou sous forme d'oxydes mixtes de ces métaux et/ou d'autres métaux, particulièrement des métaux des Groupes II et VI indiqués sous (c), et l'oxyde peut être appliqué sous forme de couche unique ou en plusieurs couches.

5 La couche d'oxyde métallique (c) peut être appliquée sur une face seulement du métal de base de l'électrode et une couche d'oxyde métallique constituant une surface anodique peut être appliquée sur la face opposée. En conséquence, il est bien entendu que par "cathode" on veut aussi désigner ici une surface cathodique d'une élec-
10 trode bipolaire (composite).

Bien qu'on puisse opérer de façon classique pour appliquer sur la surface de la plaque de base de l'électrode la couche d'oxyde métallique (b) constituant la surface cathodique on opère couramment en appliquant une solution du sel du métal précité sur la surface
15 de la plaque de base de l'électrode, en chauffant la plaque afin d'obtenir l'oxyde métallique et de le fixer sur le matériau de base de l'électrode.

La couche d'oxyde (c) précitée des éléments métalliques des Groupes II et VI de la Table Périodique a le pouvoir d'inhiber la
20 réduction de ClO^- et est constituée par un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le zinc (Groupe II) et le chrome, le molybdène, le tungstène, le sélénium et le tellure (Groupe VI).

Bien que la couche d'oxyde (c) ou couche inhibant la réduction
25 de ClO^- (dite ci-après couche inhibitrice de la réduction) soit généralement formée sur la couche d'oxyde (b) ou couche activée, la couche activée et la couche inhibitrice de la réduction peuvent être appliquées sur la plaque de base sous forme d'une couche unique, comme précédemment indiqué.

30 Bien qu'on puisse opérer suivant un mode classique de traitement de la surface anodique pour former la couche activée (b) et la couche inhibitrice de la réduction (c) sur la surface de la plaque de base de la cathode (a), on opère couramment en appliquant une solution du sel des métaux (b) sur la surface de la plaque de base de
35 la cathode qu'on chauffe pour former l'oxyde métallique et le fixer sur la plaque de base de la cathode afin d'obtenir la couche activée, et en appliquant ensuite une solution du sel des métaux (c) sur la couche activée, tout en chauffant la plaque de base afin d'

obtenir l'oxyde des métaux (c) et le fixer sur la couche activée, pour former la couche inhibitrice de la réduction et achever la préparation de la cathode souhaitée.

Particulièrement, on soumet le matériau de base de la cathode à un sablage ou à un décapage afin d'éliminer une pellicule d'oxyde sur la plaque de base et conférer des caractéristiques de rugosité à la surface, pour faciliter le revêtement à l'aide de la solution de sel métallique. On effectue le décapage en plongeant la plaque de base dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % (agent de décapage) pendant 1 à 50 heures, de préférence pendant plus de 3 heures, puis en la plongeant dans de l'eau dégazéifiée afin de la laver. On peut répéter cette opération autant de fois qu'il est nécessaire. L'agent de décapage n'est pas déterminant tant qu'il convient au métal ou alliage particulier formant la plaque de base et peut être une solution aqueuse d'HF, une solution aqueuse HF-glycérol, une solution aqueuse HF-HNO₃, une solution aqueuse HF-HNO₃-glycérol ou une solution aqueuse HF-HNO₃-H₂O₂.

On mélange le sel minéral ou organique de l'élément métallique produisant l'oxyde métallique formant la couche activée (b) et la couche inhibitrice de la réduction (c), isolément ou en association, avec de l'eau, un acide ou un solvant organique en une concentration équivalant à une concentration atomique de métal de 0,02 à 2 atomes-grammes/litre, de préférence de 0,1 à 0,5 atome-gramme/litre, dans lequel on effectue la dissolution. Le solvant organique utilisé peut être le diméthyl formamide, le 2-éthylhexanol, de l'essence de lavande ou de l'essence d'anis, ou tout autre solvant pouvant dissoudre les sels métalliques précités.

Pour appliquer la solution de sel métallique du métal (b) sur la surface de la plaque de base décapée de la cathode, on chauffe le métal de base jusqu'à 50 à 500 °C, de préférence à 100-300 °C, dans une étuve ou sur une plaque chauffante, et on maintient la température ci-dessus pour appliquer la solution métallique. On peut effectuer l'application par pulvérisation, au pinceau ou en plongeant la plaque de base, portée à la température précitée, dans une solution de sel métallique à l'ébullition, auquel cas il faut prendre soin d'empêcher un abaissement sensible de la température de la plaque de base au cours de l'application (de préférence, la chute de température ne doit pas être supérieure à 10 °C). Lorsque l'ap-

plication est terminée, on sèche la plaque de base à la même température pendant 5 à 10 heures. On répète l'application ci-dessus deux fois ou plus, de préférence 2 à 5 fois.

5 Lorsque l'application du revêtement est terminée, on porte immédiatement la plaque de base, dans une atmosphère d'oxygène (habituellement à l'air) à une température de 300-1 000 °C, de préférence de 400 - 700 °C, pendant 10 minutes à 48 heures, puis on laisse refroidir. Au cours de ce processus, l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique doit atteindre de 0,5 à 50 microns, de préférence
10 de 1 à 10 microns. Il est préférable de répéter au moins deux fois le processus de revêtement-chauffage.

Lorsqu'on veut obtenir une couche de deux oxydes métalliques ou plus, on applique une solution mixte de deux sels métalliques ou plus, puis on chauffe; on peut également appliquer tout d'abord
15 une solution de sel métallique et chauffer, puis appliquer l'autre solution de sel métallique et chauffer, et continuer en alternant les opérations précitées. Ce dernier mode opératoire est avantageux du fait qu'il améliore l'adhérence de l'oxyde métallique activé sur la plaque de base.

20 La couche inhibitrice de la réduction (c) est réalisée sous la forme d'une couche composite sur le métal de base de la cathode sur lequel on a formé la couche activée en appliquant la solution du sel métallique (c) par application-chauffage comme décrit pour (b). Lorsqu'on veut former la couche activée et la couche inhibi-
25 trice de la réduction sous la forme d'une couche unique, on peut opérer de même en utilisant une solution mixte des sels métalliques (b) et (c).

On pense que la couche d'oxyde métallique de la cathode forme avec le métal de base, le titane par exemple, un mélange eutectique
30 ou une solution solide des oxydes des deux métaux, qui se fixe sur le métal de base.

En conséquence, on considère que par application d'une couche d'oxyde de chrome, différente de la couche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou de Cr_2O_3 (qui agit en inhibant la réduction de ClO^-) sur la surface de la
35 cathode, qui est supposée exister dans les techniques antérieures faisant appel à un sel de chrome, la couche inhibitrice de la corrosion dans la présente invention, est cathodiquement inactive et agit comme une sorte de couche de transmission sélective des ions

qui permet la transmission d' H^+ mais inhibe la transmission de ClO^- .

Lorsque la cathode suivant la présente invention est utilisée dans une cellule électrolytique, elle peut être reliée électriquement à un corps de la structure de la cellule électrolytique en en constituant une partie, ou elle peut être électriquement isolée de la cellule électrolytique et être disposée en face d'une anode.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser la cathode suivant l'invention comme électrode bipolaire d'une cellule de type bipolaire. Dans les électrodes bipolaires suivant les techniques antérieures, il est nécessaire d'utiliser un revêtement Ti-Fe ou une connexion Ti-Fe sur une partie exempte de liquide de la cellule afin de permettre le passage du courant. En outre, lorsque la cathode et l'anode sont en matériaux différents, il se produit une corrosion à leur jonction et la résistance de contact augmente, la réalisation devient complexe et la facilité de l'utilisation est affectée. Suivant la présente invention, comme on peut utiliser le même matériau pour la cathode et l'anode, les inconvénients précités sont entièrement éliminés et on peut réaliser une électrode composite de très faible épaisseur, ce qui permet la réalisation d'une cellule électrolytique très compacte.

Lorsque la couche superficielle d'oxyde métallique de la cathode est sous forme d'électrode bipolaire, la réalisation a pour autre avantage que la formation et/ou le chauffage du revêtement d'oxyde métallique peut être effectué dans les mêmes conditions que pour la couche superficielle d'oxyde métallique de l'anode.

Les caractéristiques de la cathode activée suivant l'invention sont les suivantes :

(A) Comme elle présente une très faible surtension, on peut réduire la consommation d'énergie et, de façon correspondante, accroître la densité de courant à la cathode. Il s'ensuit qu'on peut réaliser une cellule électrolytique présentant un rendement unitaire de production important.

(B) Comme la réaction de réduction a lieu sur la surface de la couche d'oxyde métallique, le corps de la plaque de base de l'électrode est protégé et sa durée est semi-permanente. Lorsque l'activité de l'oxyde métallique sur la surface de la cathode est épuisée, on peut à nouveau revêtir la plaque de base.

(C) La réaction de réduction à la cathode due au chlore dissous

(ions d'acide hypochloreux) est faible, et la sélectivité de la réaction souhaitée est élevée (efficacité de courant élevée).

(D) Haute résistance à la corrosion, longue durée de vie utile de la cathode et facilité d'entretien.

5 (E) Comme le gradient de potentiel pour l'intensité est faible, on peut faire passer une intensité importante, ce qui permet de réaliser une cellule électrolytique compacte tenant peu de place au sol.

(F) Lorsqu'on veut fabriquer une électrode bipolaire, on peut soumettre la cathode au traitement thermique en même temps que l'anode,
10 dans les mêmes conditions. Cela est très avantageux pour préparer l'électrode composite.

Les avantages de la cathode de l'invention dans laquelle on forme sur le métal une couche d'oxyde métallique (b) et éventuellement une autre couche d'oxyde (c) d'un autre métal, en particulier
15 les métaux des Groupes II ou VI de la Table Périodique sont donnés ci-dessous :

(G) La réduction des ions hypochloreux est pratiquement inhibée, sans nécessiter l'addition d'ions chromiques nuisibles au bain électrolytique.

20 (H) En conséquence, le processus d'élimination des ions chromiques dans le produit, des boues sel-eau et de l'effluent peut être supprimé.

(I) La surtension de la cathode est très faible par comparaison à celle pouvant être atteinte par un mode d'addition d'ions chromiques
25 à une cathode en fer, en outre, suivant les techniques antérieures.

(J) Haute résistance à la corrosion et longue durée de vie utile. Il s'est avéré que l'oxyde métallique du Groupe II permet d'obtenir une meilleure durée et inhibe mieux la réduction de ClO^- que l'oxyde métallique du Groupe VI.

30 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE 1 (préparation électrolytique de chlorate de sodium)

(1) Préparation de la cathode

On fait bouillir un certain nombre de morceaux (copeaux) cylindriques de titane ayant une surface efficace de $0,8 \text{ cm}^2$ dans une
35 solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % pendant 5 heures, puis on fait bouillir et on lave dans de l'eau distillée dégazéifiée bouillante pendant 30 minutes. On répète l'opération ci-dessus trois

- fois. Les morceaux de titane décapés résultants sont ensuite portés à 250 °C dans une étuve électrique. On les retire de l'étuve. On applique rapidement la solution de sel métallique sur les morceaux au pinceau, tout en prenant soin d'empêcher la température de baisser.
- 5 Les morceaux sont immédiatement secs. On répète cette opération trois fois. Puis on élève la température de l'étuve électrique, et on chauffe les morceaux pendant 2 heures. Puis on laisse refroidir, obtenant ainsi les cathodes.

- La solution de sel métallique utilisée dans le procédé suivant
- 10 l'invention est préparée de façon que la concentration en sel métallique de la solution soit équivalente à une concentration en métal de 0,25 at.g/litre. Les sels métalliques et les solvants utilisés, ainsi que les températures de chauffage sont indiqués au tableau 1.

TABLEAU 1

Essai N°	Plaqué de base	Sel métallique	Solvant	Température de chauffage °C	Remarques
1	Fer	-	-	-	
2	Titane	-	-	450 °C après décapage	
3	"	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF	450 °C	
4	"	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	DMF	450 °C	
5	"	PdCl_2	(DMF +essence de lavande	600 °C	Même tempé- rature pour le dépôt mixte
6	"	OsO_4	(solution aqueuse HCL +DMF	450 °C	
7	"	IrCl_3	DMF	450 °C	
8	"	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DMF	450 °C	

- Au tableau : DMF = diméthylformamide et les essais 1 et 2 sont
- 15 des exemples comparatifs.

(2) En utilisant les cathodes ainsi fabriquées, on mesure les relations entre la densité de courant à la cathode et la tension à la cathode dans une composition électrolytique pour chlorate de sodium.

- Pour mesurer la tension à la cathode, on incorpore le morceau
- 20 formant cathode activé préparé en (1) ci-dessus dans une électrode rotative et on utilise une contre-électrode en platine. On fixe la

la vitesse de rotation à 1 000 tours/minute et on mesure la tension (potentiel) à la cathode tout en éliminant l'influence de la couche de diffusion.

L'électrolyse est effectuée dans les conditions suivantes :

- 5 Composition de l'électrolyte : NaCl 196 g/litre, NaClO₃ 233 g/litre, CrO₄⁼⁼ 1,6 g/litre, ClO⁻ 2,0 g/litre; pH = 8,5 et température : 30 °C.

On prépolarise la cathode dans l'électrolyte ci-dessus à une densité de courant de 25 A/dm², pendant 72 heures à 30 °C.

- 10 Après la prépolarisation, on mesure la variation de la tension cathodique en fonction de la densité de courant. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 2. Les n° des essais du tableau 2 représentent les essais effectués avec les cathodes présentant les n° d'essais correspondants du tableau 1.

15

TABLEAU 2

Essai N°	Plaque de base	Métal de l'Oxyde	Densité de courant à la cathode (A/dm ²)		
			10	20	30
1	Fe	-	-1,30 ^V	-1,48 ^V	-1,62 ^V
2	Ti	-	-1,86	-1,97	-2,08
3	"	Ru	-1,19	-1,26	-1,33
4	"	Rh	-1,18	-1,25	-1,32
5	"	Pd	-1,23	-1,34	-1,43
6	"	Os	-1,34	-1,50	-1,61
7	"	Ir	-1,24	-1,36	-1,48
8	"	Pt	-1,26	-1,38	-1,48

L'effet obtenu avec les cathodes suivant l'invention est mis en évidence par les résultats rapportés au Tableau 2. On remarquera particulièrement que la surface en titane est hautement activée et qu'on obtient une densité de courant à la cathode plus élevée qu'avec une cathode en fer.

20

EXEMPLE 2

Au lieu de l'oxyde métallique unique de l'exemple 1 on utilise des oxydes métalliques mixtes pour revêtir les cathodes, en opérant comme décrit à l'exemple 1. Le rapport de mélange des oxydes métalliques mixtes est de 1:1 (exprimé en rapport équivalent en atomes-

25

grammes). Ce rapport est indiqué au tableau 3. A l'aide de ces cathodes, on mesure les tensions cathodiques, à une densité de courant de 25 A/dm² et à une température de 30 °C, comme décrit en (2) à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont également rapportés au tableau 3.

TABLEAU 3

Essai n°	Oxyde métallique mixte	Tension cathodique V (par rapport à e.r.c.s.)	Essai n°	Oxyde métallique mixte	Tension cathodique V (par rapport à e.r.c.s.)
1	-	-1,66	13	Rh-Os	-1,35
2	-	-2,07	14	Rh-Ir*	-1,28
9	Ru-Rh	-1,28	15	Pd-Os	-1,54
10	Ru-Pd	-1,27	16	Pd-Pt*	-1,31
11	Ru-Pt	-1,33	17	Os-Pt	-1,49
12	Rh-Pd	-1,28	18	Ir-Pt	-1,57

* Ces oxydes métalliques mixtes représentent les cathodes préparées par un processus à deux stades de revêtement-chauffage en commençant par le dernier métal (Ir ou Pt) puis en passant au premier métal (Rh ou Pd).

10 **Ces tensions cathodiques (V) représentent la différence de potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (e.r.c.s.)

15 Il découle des tableaux 2 et 3 que les oxydes de Rh et de Ru et les oxydes mixtes de Rh et Ru avec un autre métal, en particulier Pd, sont particulièrement avantageux et qu'un oxyde mixte de trois métaux ou plus ou avec un autre oxyde métallique est également avantageux.

EXEMPLE 3 (Durée de vie utile de la cathode, lors de la préparation électrolytique de chlorate de sodium)

20 (1) Préparation de la cathode

On prépare une plaque en titane de 50 mm x 50 mm (0,25 dm²) et de 3 mm d'épaisseur et on forme une couche d'oxyde de ruthénium sur la surface de la plaque de titane, comme décrit en (1) à l'exemple 1, puis on forme une couche d'oxyde mixte de Rh-Ru-Sb (rapport 1/2/1 en atomes-grammes) sur l'autre face, simultanément à la formation de la surface cathodique pour la préparation d'une électrode

composite. On forme la surface anodique dans les mêmes conditions de décapage, de dépôt et de chauffage que pour la surface cathodique à cette exception près qu'on prépare la solution de sels métalliques en dissolvant $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans le diméthylformamide et en diluant SbCl_3 avec du 2-éthylhexanol et en mélangeant les deux solutions.

On assemble sept de ces électrodes composites ainsi qu'une paire de mono-électrodes (cathode et anode) pour former une cellule électrolytique de type à électrode bipolaire.

(2) On prépare du chlorate de sodium à l'aide de la cellule électrolytique ci-dessus. Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : électrolyte : NaCl 191-206 g/litre, NaClO_3 234-245 g/litre, CrO_4^{--} 0,9-0,7 g/litre; pH = 6,2-6,7; température : 45 °C; intensité 6,25 ampères (25 A/dm²); distance entre les électrodes : 3 mm, et fonctionnement en continu. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 4.

On effectue l'essai en lavant la surface de l'électrode tous les 30 jours après activation à l'aide d'une solution aqueuse d' HCl . Les valeurs entre parenthèses figurant au tableau indiquent les valeurs obtenues après lavage à HCl .

Au tableau 4, l'élévation de la tension avec le temps est due au dépôt de tartre sur la surface de la cathode. La comparaison des résultats obtenus avec une cellule électrolytique à cathode en fer, dans les mêmes conditions, indique que la tension est de 0,28 à 0,3 volt moins élevée et que l'énergie requise pour préparer le produit est inférieure de 1.000 à 1 200 KW/tonne de NaClO_3 . Au bout de 150 jours de fonctionnement, l'activité de la cathode n'est pas sensiblement modifiée. Lorsqu'on répète la séquence :

- (a) pas de passage de courant dans la cellule électrolytique pour NaClO_3 -
- (b) lavage à l'aide d'une solution aqueuse d' HCl -
- (c) passage du courant, qui représente les conditions les plus sévères d'électrolyse en solution aqueuse, la cathode s'avère présenter une durée de vie utile suffisamment élevée.

TABLEAU 4

Nombre de jours	Tension par cellule (V)	Tension après lavage superficiel de l'électrode à l'aide d'une solution aqueuse d'HCl (V)	Efficacité du courant (%)	Energie de courant continu nécessaire à l'obtention du produit (KWH/tonne de NaClO ₃)
0	2,69		94,2	4310
5	2,71		93,5	4350
15	2,78		91,3	4600
30	2,95	(2,68)	92,1 (92,7)	4840 (4370)
60	3,06	(2,73)	94,5 (93,0)	4890 (4430)
90	3,01	(2,74)	93,9 (94,2)	4840 (4390)
120	3,00	(2,70)	94,0 (92,8)	4820 (4400)
150	3,04	(2,71)	91,7 (92,6)	5010 (4420)
Moyenne	2,83		93,0	4590

EXEMPLE 4 (perte d'intensité à la cathode lors de la préparation électrolytique de chlorate de sodium)

On prépare une cathode similaire à celle décrite en (1) à l'exemple 1, dans les mêmes conditions d'électrolyse, à cela près qu'on n'utilise pas de CrO_4^{--} comme agent inhibiteur de réduction de ClO^- à la cathode. On effectue également la prépolarisation d'une façon similaire. On mesure la perte d'intensité à la cathode dans ces conditions d'électrolyse. On l'obtient en mesurant l'intensité critique pour la réduction de ClO^- à la cathode et en calculant le rapport de cette intensité à l'intensité de fonctionnement (25 A/dm²). La relation entre la concentration en ClO^- et la perte d'intensité à la cathode est indiquée au tableau 5.

TABLEAU 5

Essai n°	Plaque de base	Métal de l'oxyde	Concentration en ClO^- (g/l)			
			0,5	1,0	1,5	2,0
1	Fe	-	4,4%	8,3%	12,4%	16,2%
3	Ti	Ru	3,0	6,3	9,5	12,7
4	Ti	Rh	4,0	7,5	11,0	14,7
19	Graphite	-	7,2	15,0	22,8	30,0

Au tableau 5, les essais n°1, 3 et 4 utilisent les cathodes des

essais n° 1, 3 et 4 du tableau 1, et l'essai n° 19 utilise une cathode en graphite, à titre comparatif. Il découle du tableau 5 que les cathodes activées à l'oxyde de Rh et de Ru présentent une moindre perte d'intensité à la cathode que les cathodes en graphite et en fer, les premières ayant pour fonction de réaliser une réaction sélective à la cathode et d'inhiber la réduction de ClO^- .

EXEMPLE 5 (Préparation électrolytique de soude caustique)

On prépare une cathode comme décrit en (1) à l'exemple 1 et l'exemple 2. La soude caustique a la composition suivante : NaOH 141 g/litre et NaCl 187 g/litre, et la température est de 30 °C. On utilise un filtre en verre comme membrane et on effectue la prépolari-
 10 risation dans la même composition électrolytique. On opère par ailleurs comme décrit à l'exemple 1. On indique au tableau 6 les relations entre la densité de courant à la cathode et la tension à la
 15 cathode dans les électrolyses effectuées à l'aide de diverses cathodes. Les n° des essais du tableau 6 représentent les essais d'électrolyse effectués avec les cathodes présentant les n° correspondants des tableaux 1 et 3.

TABIEAU 6

Essai N°	Plaques de base	Métal de l'oxyde	Densité de courant à la cathode (A/dm^2)			
			10	20	30	40
1	Fe	-	-1,54 ^V	-1,59 ^V	-1,63 ^V	-1,66 ^V
2	Pt	-	-1,80	-1,85	-1,89	-1,92
3	"	Ru	-1,20	-1,23	-1,26	-1,28
4	"	Rh	-1,22	-1,26	-1,31	-1,35
5	"	Pd	-1,42	-1,49	-1,54	-1,58
8	"	Pt	-1,22	-1,26	-1,31	-1,35
10	"	Ru-Pd	-1,17	-1,19	-1,22	-1,24
20	"	Ru-Ir	-1,22	-1,25	-1,28	-1,32
11	"	Ru-Pt	-1,20	-1,23	-1,26	-1,28
12	"	Rh-Pd	-1,18	-1,20	-1,23	-1,26
13	"	Rh-Os	-1,24	-1,30	-1,35	-1,40
21	"	Pd-Ir	-1,26	-1,32	-1,38	-1,44

Les essais n° 20 et 21 représentent des cathodes préparées com-
 20 me à l'exemple 2, mais en utilisant d'autres associations de métaux dans les oxydes métalliques mixtes.

Il découle du tableau 6 que les cathodes suivant l'invention présentent des caractéristiques bien supérieures pour la préparation électrolytique de la soude caustique, tout comme pour la préparation électrolytique du chlorate de sodium à l'exemple 1.

5 EXEMPLE 6

(1) Préparation de la cathode

On fait bouillir un certain nombre de morceaux (copeaux) cylindriques de titane ayant une surface efficace de 0,8 cm² dans une solution aqueuse bouillante d'acide oxalique à 10 %, pendant 5 heures, puis on fait bouillir et lave dans de l'eau distillée dégazéifiée bouillante, pendant 30 minutes. On répète cette opération trois fois. On porte les morceaux de titane décapés résultants à 250 °C, dans une étuve électrique; on les retire de l'étuve et on applique rapidement sur eux une solution de sel métallique formant la couche activée, au pinceau, tout en surveillant la chute de la température. Les morceaux sont immédiatement à l'état secs. On les chauffe à 450 °C dans l'étuve électrique, pendant 2 heures. On répète cette opération 5 fois, afin de mener à bonne fin l'obtention de la couche activée.

20 On prépare la solution de sels métalliques utilisée en dissolvant $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans le diméthylformamide (DMF), à une concentration en métal de 0,25 atome-gramme/litre respectivement, et on mélange les solutions en un rapport de 1/1.

25 Pour obtenir la couche inhibitrice de la réduction de ClO^- , on applique les solutions de sels métalliques indiquées au tableau 7 sur les cathodes revêtues des couches activées précitées et portées à 250 °C. Puis on chauffe les cathodes à 450 °C, dans une étuve électrique, pendant 2 heures. On répète cette opération 4 fois. On prépare les solutions de sels métalliques indiquées au tableau 7 en dissolvant les sels métalliques indiqués dans les solvants indiqués, de façon à obtenir une concentration de 0,25 atome-gramme/litre.

35 (2) En utilisant les cathodes ci-dessus, on mesure la tension à la cathode et la perte d'intensité à la cathode dans l'électrolyte pour la préparation de chlorate de sodium.

Pour mesurer la tension à la cathode, on incorpore le copeau formant cathode préparé en (1) ci-dessus dans une électrode rotative, en tant que cathode, en utilisant une contre-électrode en pla-

tine. On fixe la vitesse de rotation à 1 000 tours/minute et on effectue la mesure après avoir éliminé l'influence de la couche de diffusion.

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : composition de l'électrolyte : NaCl 194,3 g/litre, NaClO_3 235,1 g/litre, NaClO 29 g/litre; pH = 8,5; température = 30 °C.

On prépolarise la cathode dans le liquide ayant la composition ci-dessus, à une densité de courant de 25 A/dm², à 30 °C pendant 72 heures.

Après prépolarisation, on obtient la tension d'après la courbe intensité-tension et on obtient la perte d'intensité à la cathode à partir de l'intensité critique. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 7.

TABLEAU 7

Essai N°	Métal de la couche inhibitrice de la réduction	Sel métallique	Solvant	Perte d'intensité à la cathode (%)	Tension à la Cathode (par rapport à e.r.c.s.)
22	Calcium	CaCl_2	(DMF (+ essence d'anis	0,7	-1,28
23	Magnésium	MgCl_2	"	2,4	-1,25
24	Strontium	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$	1,5	-1,14
25	Baryum	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	3,1	-1,23
26	Zinc	ZnCl_2	DMF	5,6	-1,17
27	Chrome	CrO_3	2-éthyl hexanol	2,3	-1,15
28	Molybdène	MoCl_5	DMF	4,3	-1,20
29	Tungstène	WCl_6	"	3,6	-1,19
30	Sélénium	H_2SeO_3	"	4,7	-1,21
31	Tellure	TeO_3	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{DMF}$	4,5	-1,23
32	Couche activée seulement			9,9	-1,16
33	Cathode en fer (on ajoute 2 g/litre de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ au bain électrolytique)			1,8	-1,48
34	Cathode en fer (sans addition)			17,1	-1,34

Au tableau 7, les essais n° 22 à 31 sont des exemples suivant l'invention et les essais n° 32 à 34 sont des exemples comparatifs.

On effectue les mesures à une densité de courant de 20 A/dm².

Il découle du tableau 7 que les cathodes suivant l'invention inhibent la réduction de ClO^- à un degré identique ou légèrement supérieur à celui des cathodes antérieures et que la tension à la cathode est de 0,20 à 0,34 V supérieure à celle des techniques antérieures. Ainsi, la tension de la cellule électrolytique décroît de façon correspondante, ce qui améliore l'économie réalisée tout en inhibant la contamination par le chrome.

EXEMPLE 7

Après avoir plongé les électrodes de l'exemple 6 dans une solution aqueuse d'HCl à 37 % pendant 24 heures, on effectue les mesures dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 8.

Il découle du tableau 8 qu'elles présentent une résistance à la corrosion suffisamment élevée.

TABLEAU 8

Métal de la couche inhibitrice de la réduction	Perte d'intensité à la cathode (%)	Tension à la cathode, V (par rapport à e.r.c.s.) **
Calcium	0,9	-1,30
Strontium	1,4	-1,16
Baryum	4,5	-1,19

** Différence de potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

EXEMPLE 8

On donnera ci-dessous des exemples de l'utilisation de deux oxydes métalliques ou plus pour la couche inhibitrice de la réduction ainsi que de l'utilisation d'une couche commune pour la couche activée et la couche inhibitrice de la réduction. Le mode de préparation est le même qu'à l'exemple 6.

Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 9. On effectue les mesures à une densité de courant à la cathode de 20 A/dm².

Les essais n° 35 à 39 et 43 à 47 concernent des dépôts en deux couches et les essais n° 40 à 42 et 48 à 50 concernent les dépôts d'une couche unique. Bien que le dépôt en une couche unique présente un léger accroissement de la perte d'intensité à la cathode, cette dernière est néanmoins dans les limites permises indus-

triellement.

TABLEAU 9

Essai N°	Métal de la couche activée	Métal de la couche inhi- bitrice de la réduction	Perte d'in- tensité à la cathode %	Tension à la cathode V ** (e.r.c.s.)
35	Ru + Rh	Ca + Mg	1,0	-1.32
36	"	Ca + Sr	0,9	-1,31
37	"	Sr + Ba	2,1	-1,24
38	"	Ca + Cr	1,7	-1.29
39	"	Sr + Mo	3,4	-1.22
40	Ru + Rh + Ca		2,6	-1.27
41	Ru + Rh + Ca + Sr		2,5	-1.30
42	Ru + Rh + Cr + Sr		3,3	-1.19
43	Ru + Rh	Cr + Mo	3,7	-1.21
44	"	Cr + W	2,0	-1.23
45	"	Mo + W	3,2	-1.21
46	"	Cr + Se	5.1	-1.18
47	"	Cr + Te	4,5	-1.18
48	Ru + Rh + Cr (1:1:2)		4,3	-1.19
49	Ru + Rh + Mo (1:1:2)		6,2	-1.17
50	Ru + Rh + Cr + W (1:1:2:2)		3,8	-1.20

** Différence de potentiel par rapport à une électrode de référence au colomel saturé.

- 5 Au tableau 9, sauf autre indication, les oxydes métalliques sont mélangés en un rapport 1/1/1 ou 1/1/1/1 (rapport équivalent en atomes-grammes).

EXEMPLE 9

(1) Préparation de la cathode

- 10 On utilise une plaque en titane de 50 mm x 50 mm (0,25 dm²) de 3 mm d'épaisseur. On dépose une couche d'oxyde de Ru-Rh et Cr sur une face de la plaque de titane, comme décrit en (1) à l'exemple 1, et on forme une couche d'oxydes mixtes de Ru-Rh-Sb (rapport équivalent de 2/1/1 atomes-grammes) sur la face opposée, à titre
- 15 de surface anodique, simultanément à la formation de la surface cathodique, pour réaliser une électrode composite. On prépare la sur-

face anodique dans les mêmes conditions de décapage, de dépôt et de chauffage que pour la surface cathodique mais en préparant la solution de sel métallique en dissolvant $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans le DMF et en diluant SbCl_3 au 2-éthyl-hexanol et en mélangeant les deux solutions.

On assemble sept de ces électrodes composites et deux mono-électrodes (cathode et anode) afin de réaliser une cellule électrolytique de type à électrode composite.

(2) On prépare du chlorate de sodium en utilisant la cellule électrolytique ci-dessus.

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes :
composition de l'électrolyte : NaCl 186-203 g/litre, NaClO_3 239-251 g/litre, NaClO 2,3-2,7 g/litre; pH = 6,2 à 6,6; température : 45 °C; intensité : 6,3 A (25 A/dm²); espacement des électrodes : 3 mm.
Fonctionnement en continu. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 10.

TABEAU 10

Nombre de jours après activation	Perte d'intensité à la Cathode (%)	Perte d'intensité à la Cathode après lavage à l'aide d'une solution aqueuse d'HCl (%)	Tension par cellule (V)
0	2,9	-	2,75
6	2,5	-	2,84
13	2,1	3,5	2,87
29	2,4	3,1	2,96
57	1,9	-	2,94

On remarquera d'après les essais ci-dessus que :

- (a) bien que la perte d'intensité à la cathode soit sensiblement identique à celle des procédés antérieurs, la tension est de 0,2 à 0,25 V inférieure à celle des techniques antérieures et, en conséquence, on peut, pour la préparation du produit, effectuer une économie d'énergie de 800 à 1 000 KWH/tonne de NaClO_3 ,
- (b) l'effet inhibiteur de la réduction de ClO^- ne baisse pas, même au bout de 57 jours de fonctionnement, et
- (c) l'élévation de la tension avec le temps est due au dépôt de tartre sur la cathode.

(3) On prépare de l'hypochlorite de sodium en utilisant la cellule électrolytique préparée en (1) ci-dessus.

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : composition de l'électrolyte : NaCl 115 g/litre, chlore actif (chlore libre) 9 g/litre; pH = 7,8; température = 20 °C; intensité : 5 A (20 A/dm²); intervalle entre les électrodes : 3 mm, et on poursuit l'opération pendant 7 jours.

On obtient les résultats suivants : perte moyenne d'intensité à la cathode : 5,8 %; efficacité du courant : 73 %; tension : 3,61 V et quantité d'énergie requise pour la production du produit: 3750 KWH/tonne de Cl₂ libre.

EXEMPLE 10

On opère comme décrit en (1) à l'exemple 9, mais en préparant la couche activée d'oxyde de Ru-Rh et la couche d'oxyde de Ca (couche inhibitrice de la réduction de ClO⁻) en opérant comme décrit à l'exemple 6. Les électrodes composites ainsi préparées sont assemblées en une cellule électrolytique, comme en (1) à l'exemple 9. On procède à la préparation électrolytique d'hypochlorite de sodium en utilisant la cellule électrolytique ci-dessus.

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes : composition de l'électrolyte : NaCl 115 g/litre, chlore actif (chlore libre) 7,8 g/litre; pH = 8,0; température = 20 °C; intensité 5 A (20 A/dm²), espace entre les électrodes : 3 mm.

La perte moyenne d'intensité à la cathode, lors d'une opération continue pendant 11 jours est de 4,5 %, avec une efficacité de courant de 75 %, une tension de 3,66 V et pour une quantité d'énergie (courant continu) requise pour la préparation du produit de 3 700 KWH/tonne de Cl₂ libre.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Cathode activée pour électrolyse en solution aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) une plaque de base, (b) une couche activée d'un oxyde métallique formée sur la surface de la plaque de base et éventuellement (c) une couche inhibitrice de réduction en un autre oxyde métallique, formée sur la surface de la
5 couche activée d'oxyde métallique (b).

2 - Cathode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la plaque de base est constituée en un métal choisi parmi le titane, le tantale, le zirconium, le niobium et les alliages formés
10 essentiellement d'associations de ces métaux.

3 - Cathode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la couche activée d'oxyde métallique (b) est constituée par un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine appartenant
15 aux Groupes VIII-5 et VIII-6 de la Table Périodique.

4 - Cathode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la couche inhibitrice de réduction en autre oxyde métallique (c) est constituée par un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum et le zinc appartenant au Groupe II de la Table Périodique et le chrome, le molybdène, le tungstène, le sélénium et le tellure appartenant au Groupe
20 VI de la Table Périodique.

5 - Cathode suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de plaque, de feuille, de plaque ou feuille
25 perforée, de treillis ou toile métallique ou de métal déployé, de grille, ou sous forme de parallélépipède ou de corps cylindrique comprenant un treillis ou toile métallique, une grille ou un métal perforé soudé à une plaque, un tube, une tige ou un support.

6 - Cathode suivant la revendication 1, caractérisée en ce
30 que la couche activée (b) et la couche inhibitrice de réduction (c) ont une épaisseur de 0,5 à 50 microns.